

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680026571.6

[51] Int. Cl.

*C08J 7/04 (2006.01)*

*C08J 7/18 (2006.01)*

*B05D 1/36 (2006.01)*

*B32B 17/06 (2006.01)*

*B32B 27/08 (2006.01)*

*B32B 27/30 (2006.01)*

[43] 公开日 2008年7月23日

[11] 公开号 CN 101228217A

[51] Int. Cl. (续)

*H01L 51/52 (2006.01)*

[22] 申请日 2006.7.18

[21] 申请号 200680026571.6

[30] 优先权

[32] 2005.7.20 [33] US [31] 11/185,078

[86] 国际申请 PCT/US2006/027540 2006.7.18

[87] 国际公布 WO2007/015779 英 2007.2.8

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.21

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 拉古纳特·帕迪亚斯

摩西·M·戴维

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 张天舒

权利要求书4页 说明书24页 附图2页

[54] 发明名称

防潮涂层

[57] 摘要

本发明涉及一种阻隔性组件，该阻隔性组件具有其上涂敷有全聚合物多层叠堆的挠性基底或刚性基底。所述基底上的多层结构包括交替的类金刚石玻璃层与聚合物层、或者交替的类金刚石碳层与聚合物层。另一多层结构包括使用不同种类的聚合物形成的交替的聚合物层。所述阻隔层可以用于装配、覆盖、封装或形成用于保护水分敏感性制品或氧气敏感性制品的复合组件。

1. 一种用于保护水分敏感性制品或氧气敏感性制品的复合组件，该复合组件包含：

基底；

涂敷在所述基底上的第一聚合物层；和

涂敷在所述第一聚合物层上的第二聚合物层，

其中，所述第一聚合物层由第一聚合物构成，所述第二聚合物层由不同于所述第一聚合物的第二聚合物构成，并且其中所述第二聚合物包含等离子体聚合物。

2. 权利要求 1 所述的组件，其中所述基底包含刚性材料或挠性材料。

3. 权利要求 1 所述的组件，其中所述第一聚合物层包含等离子体聚合物。

4. 权利要求 1 所述的组件，其中所述第一聚合物层包含紫外线固化的丙烯酸酯。

5. 权利要求 1 所述的组件，其中所述第一聚合物层与涂敷在所述第一聚合物层上的所述第二聚合物层构成成对物，并且其中所述组件具有多对涂敷在所述基底上的所述成对物。

6. 权利要求 5 所述的组件，该组件还包含位于至少两对所述成对物之间的附加层。

7. 一种用于保护水分敏感性制品或氧气敏感性制品的复合组件，该复合组件包含：

基底；

涂敷在所述基底上的聚合物层；和  
涂敷在所述聚合物层上的类金刚石碳层。

8. 权利要求 7 所述的组件，其中所述基底包含刚性材料或挠性材料。

9. 权利要求 7 所述的组件，其中所述类金刚石碳层包括这样的涂层，该涂层包含约 50 原子%至 90 原子%的碳和约 10 原子%至 50 原子%的氢，并且该涂层的克原子密度为约 0.20 克原子/立方厘米至约 0.28 克原子/立方厘米，并且该涂层含有约 50%至约 90%的四面体键。

10. 权利要求 7 所述的组件，其中所述类金刚石碳层与涂敷在所述类金刚石碳层上的所述聚合物层构成成对物，并且其中所述组件具有多对涂敷在所述基底上的所述成对物。

11. 权利要求 10 所述的组件，该组件还包含位于至少两对所述成对物之间的附加层。

12. 一种用于保护水分敏感性制品或氧气敏感性制品的复合组件，该复合组件包含：

基底；

涂敷在所述基底上的聚合物层；和

涂敷在所述聚合物层上的类金刚石玻璃层。

13. 权利要求 12 所述的组件，其中所述基底包含刚性材料或挠性材料。

14. 权利要求 12 所述的组件，其中所述类金刚石玻璃层包含至少基本为无定形的玻璃，该无定形的玻璃含有碳和硅。

15. 权利要求 14 所述的组件，其中所述类金刚石玻璃层还包含选自氢、氮、氧、氟、硫、钛和铜的一种或更多种成分。

16. 权利要求 12 所述的组件，其中所述的类金刚石玻璃层包含其中氧与硅的比值小于约 1.5 的贫氧层。

17. 权利要求 12 所述的组件，其中所述类金刚石玻璃层与涂敷在所述类金刚石玻璃层上的所述聚合物层构成成对物，并且其中所述组件具有多对涂敷在所述基底上的所述成对物。

18. 权利要求 17 所述的组件，该组件还包含位于至少两对所述成对物之间的附加层。

19. 权利要求 12 所述的组件，其中在所述类金刚石玻璃层的厚度为约 1 微米时，该类金刚石玻璃层对在约 400 nm 至约 800 nm 范围内的基本上所有波长的辐射的透射率均为至少 70%。

20. 一种制备用于保护水分敏感性制品或氧气敏感性制品的复合组件的方法，该方法包括：

提供基底；

在所述基底上涂敷第一聚合物层；以及

在所述第一聚合物层上涂敷第二聚合物层，

其中，所述第一聚合物层由第一聚合物构成，并且所述第二聚合物层由不同于所述第一聚合物的第二聚合物构成。

21. 权利要求 20 所述的方法，该方法还包括实施以下步骤：在压力小于 10 毫托、并且基底的偏置电压大于 500 V 的环境下涂敷所述的第二聚合物层。

22. 权利要求 20 所述的方法，其中所述的涂敷所述第二聚合物的步骤包括涂敷等离子体聚合物。

23. 一种制备用于保护水分敏感性制品或氧气敏感性制品的复合组件的方法，该方法包括：

提供基底；

在所述基底上涂敷聚合物层；并且

在所述聚合物层上涂敷类金刚石碳层。

24. 权利要求 23 所述的方法，该方法还包括实施以下步骤：在压力小于 10 毫托、并且基底的偏置电压大于 500 V 的环境下涂敷所述的聚合物层。

25. 一种制备用于保护水分敏感性制品或氧气敏感性制品的复合组件的方法，该方法包括：

提供基底；

在所述基底上涂敷聚合物层；并且

在所述聚合物层上涂敷类金刚石玻璃层。

26. 权利要求 25 所述的方法，该方法还包括实施以下步骤：在压力小于 10 毫托、并且基底的偏置电压大于 500 V 的环境下涂敷所述的聚合物层。

27. 权利要求 25 所述的方法，其中所述的涂敷所述类金刚石玻璃层的步骤包括涂敷其中氧与硅的比值小于约 1.5 的贫氧层。

## 防潮涂层

### 技术领域

本发明涉及用于保护水分敏感性制品或氧气敏感性制品的阻隔膜。

### 背景技术

有机发光器件 (OLED) 在暴露于水蒸气或氧气中时可能发生输出功率降低或提前失效的问题。金属和玻璃已被用于封装 OLED 器件和延长其寿命, 但是金属通常不具有透明性, 而玻璃缺乏挠性。人们积极致力于寻找可供 OLED 和其它电子器件选用的其它封装材料。在用于形成阻隔涂层的专利文献和技术文献中描述了多种真空方法的例子。这些方法涵盖: 电子束蒸发法、热蒸发法、电子-回旋共振等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 法、磁增强 PECVD 法、反应溅射法以及其它方法。通过这些方法沉积的涂层所具有的阻隔性能通常使得水蒸气透过率 (MVTR) 取决于具体方法而在 0.1 g/平方米·天至 5 g/平方米·天的范围内。Graff (专利文献 WO0036665) 表明了用气相沉积的高度交联的聚合物层将多个无机氧化物涂层隔开对得到 OLED 器件的基底所需的阻隔性能的重要性。

通常认为, 需要由聚合物涂层隔开的多个无机层来达到优异的阻隔性能。美国专利 No. 5,320,875 教导了除按照“氧气过量”的模式产生等离子体和“等离子体反应区域”沉积涂层之外, 等离子体聚合型的硅氧烷单体和增粘剂对获得改善的阻隔性能的重要性。通过这种方法制得的最佳阻隔涂层的 MVTR 仍达到 0.23g/平方米·天。Da Silva Sobrinho 等人 (参见文献 Surface and Coatings Technology, 116-119, 1204 页, 1999) 报导了用于沉积阻隔涂层的微波与射频结合的方法。在美国专利 No. 6,146,225 中, Sheats 等人声称处于低偏置电压下的高密度等离子体会产生品质优异的阻隔涂层。

涉及挠性阻隔膜的参考文献包括：美国专利 No. 5,440,446 (Shaw 等人)、美国专利 No. 5,530,581 (Cogan)、美国专利 No. 5,681,666 (Treger 等人)、美国专利 No. 5,686,360 (Harvey, III 等人)、美国专利 No. 5,736,207 (Walther 等人)、美国专利 No. 6,004,660 (Topolski 等人)、美国专利 No. 6,083,628 (Yializis)、美国专利 No. 6,146,225 (Sheats 等人)、美国专利 No. 6,214,422 (Yializis)、美国专利 No. 6,268,695 (Affinito)、美国专利 No. 6,358,570 (Affinito)、美国专利 No. 6,413,645 (Graff 等人)、美国专利 No. 6,492,026 (Graff 等人)、美国专利 No. 6,497,598 (Affinito)、美国专利 No. 6,497,598 (Affinito)、美国专利 No. 6,623,861 (Martin 等人)、美国专利 No. 6,570,325 (Graff 等人)、美国专利 No. 5,757,126、美国专利申请 No. 2002/0125822 A1 (Graff 等)和 PCT 申请公开 No. WO 97/16053 (Robert Bosch GmbH)。

## 发明概述

用于保护水分敏感性制品或氧气敏感性制品的第一复合组件包含：基底、涂敷在该基底上的第一聚合物层和涂敷在所述第一聚合物层上的第二聚合物层。在该组件中，所述第一聚合物层由第一聚合物构成，所述第二聚合物层由不同于所述第一聚合物的第二聚合物构成，并且所述第二聚合物包含等离子体聚合物。

用于保护水分敏感性制品或氧气敏感性制品的第二复合组件包含：基底、涂敷在该基底上的聚合物层以及涂敷在该聚合物层上的类金刚石碳层。

用于保护水分敏感性制品或氧气敏感性制品的第三复合组件包含：基底、涂敷在该基底上的聚合物层以及涂敷在该聚合物层上的类金刚石玻璃层。

本发明涉及的方法包括制备所述组件的任何方法。

用于表示各层在阻隔性组件中或器件中的位置的诸如“在.....上方”、“在.....之上”、“在最上方”之类的方位词是指一层或更多层针对水平支承层的相对位置。我们无意于指阻隔性组件或阻隔器件在其制造期间或制造之后应当在空间内具有任何特定的方位。

描述层相对于阻隔性组件的基底或其它部件的位置的术语“涂敷在……上”是指该层位于基底或其它部件的上方，但是该层不一定与所述的基底或其它部件邻接。

术语“聚合物”是指均聚物和共聚物，以及可以通过（例如）共挤出或通过反应（包括（例如）酯交换反应）形成的可混溶的共混物形式的均聚物或共聚物。术语“聚合物”还包括经等离子体沉积的聚合物。术语“共聚物”既包括无规共聚物，又包括嵌段共聚物。术语“固化型聚合物”既包括交联聚合物，又包括非交联的聚合物。术语“交联”聚合物是指这样的聚合物，该聚合物的聚合物链通过共价化学键连接在一起（通常通过将分子或基团交联），从而形成网络聚合物。交联聚合物的普遍特征在于交联聚合物是不溶的，但是在合适的溶剂存在的条件下其是可溶胀的。

术语“可见光透射型”支承体、层、组件或器件是指在光谱的可见光范围内，该支承体、层、组件或器件沿法向轴测定的平均透射率  $T_{vis}$  为至少约 20%。

术语“类金刚石玻璃”（DLG）是指基本为无定形或完全为无定形的玻璃，该玻璃包含碳和硅，并且可任选地包含选自氢、氮、氧、氟、硫、钛和铜中的一种或更多种附加成分。在某些实施方案中可以存在其它元素。无定形的类金刚石玻璃膜可以含有赋予类金刚石玻璃膜短程有序性的原子簇，但是该类金刚石玻璃膜基本不具有导致微结晶性或宏观结晶性（该性质会不利地使波长为 180 纳米（nm）至 800 纳米的辐射发生散射）的中程有序性和长程有序性。

术语“类金刚石碳”（DLC）层是指含有约 50 原子%至 90 原子%的碳和约 10 原子%至 50 原子%的氢的无定形膜或无定形涂层，并且该无定形膜或无定形涂层的克原子密度为约 0.20 克原子/立方厘米至约 0.28 克原子/立方厘米，并且该无定形膜或无定形涂层包含约 50% 至约 90% 的四面体键。

## 附图简要说明

通过结合以下附图对本发明的各实施方案进行的详细说明可以



更彻底地理解本发明，其中：

图 1 为本发明公开的阻隔性组件的示意图；

图 2 为具有由交替的 DLG 层与聚合物层或者由交替的 DLC 层与聚合物层制得的多个层的、本发明公开的阻隔性组件的示意图；

图 3 为具有由聚合物制得的多个层的本发明公开的层叠阻隔性组件的示意图；

图 4 为用于实施本发明公开的阻隔性组件制备方法的装置的示意图；

图 5 为可以结合阻隔性组件的示例性 OLED 器件的示意性剖视图。

## 发明详述

符合本发明的实施方案包括增强 PECVD 法，该方法产生具有优异的水蒸气阻隔性能的涂层。在一个具体的实施方案中，利用射频（RF）等离子条件（该条件使得在能量非常高的离子轰击下产生贫氧的氧化硅(oxygen depleted silicon oxide)涂层）在与鼓形电极（drum electrode）紧密接触的料片上形成的 SiOCH 膜具有优异的阻隔性能。采用该方法沉积的阻隔涂层的 MVTR 为小于 0.005g/平方米·天（该值是采用 ASTM F-1249 在 50℃ 下测定的）。根据某些实施方案，在高自偏电压和低压（约 5 毫托-10 毫托）条件下沉积的厚度为至少 100nm 的阻隔涂层会产生优异的水蒸气透过率。该涂层被沉积于使用在正向功率为至少 1000W 下工作的 RF 源供能的鼓形电极上。真空室被构建成使得所述的工作条件在鼓形电极上产生极高（>500 V）的负电压。在高的基底偏置电压条件下产生的离子轰击导致所形成的涂层具有极低的自由体积。鼓形电极通常用水冷却。在某些实施方案中，以使得所产生的涂层贫氧这样的量引入硅源（例如四甲基硅烷(TMS)）和氧气。虽然所述涂层贫氧，但是该涂层具有较强的透光性。除氧气外，还可以引入氮气以获得 SiOCNH 涂层。SiOCNH 涂层也具有优异的阻隔性质。

因此，产生更好的阻隔涂层的工艺条件如下：（1）通过 RF

PECVD 法在高自偏电压下于移动的鼓形电极上制得阻隔涂层；（2）在小于 50 毫托、优选小于 25 毫托、最优选小于 10 毫托的极低压力下实施 CVD 法，以避免气相成核和形成颗粒，并防止离子能量在较高压力下发生碰撞淬灭；（3）使所述涂层明显“贫氧”，即，针对涂层中的每个 Si 原子有不到 1.5 个氧原子（O 原子/Si 原子的比值 < 1.5）。

阻隔涂层可用于多种封装应用。例如，电子封装、医用封装、药品封装和食品封装都对防水分或防氧气具有不同要求。对于药品而言，阻隔涂层可用于（例如）保护药物免受氧气和水分的侵袭，从而通过避免由污染物造成的不利影响而有助于保持药物的纯度并延长其保质期。对于食品而言，阻隔涂层可用于（例如）保护食品免受氧气和水分的侵袭，从而有助于保持食品的风味，并延长其保质期。其它的应用包括使用所述涂层封装荧光颗粒（包括电致发光荧光颗粒，如硫化锌）、有机电致发光薄膜、光电器件和其它此类器件。具有阻隔涂层的基底可以用于制备挠性电子器件，所述电子器件例如为 OLED、有机晶体管、液晶显示器（LCD）和其它器件。这些涂层还可直接用于封装 OLED 器件，并且阻隔膜可以用作覆盖件来封装具有玻璃基底或塑料基底的器件。由于采用上述 PECVD 条件制备的涂层具有优异的阻隔性能，因此，可以以较低的成本制造性能较为优异的上述器件。

### 示例性的阻隔性组件的结构

图 1 为具有涂层 100 的本发明公开的阻隔性组件的示意图，其中，所述涂层 100 用来减少或防止水分和氧气、或其它污染物实质性地转移到下面的基底 102 上。所述组件可以表示需要防水或防氧气或者可从防水或防氧气中受益的任何种类的制品，如以上所提供的例子。对于某些种类的电子器件或显示器而言，（例如）氧气和水分可以严重降低其性能或寿命，因此，涂层 100 可以在器件的性能方面提供显著的优点。

图 2 为本发明公开的层叠阻隔性组件 110 的示意图，其中，所

述阻隔性组件 110 具有由 DLG 或 DLC 层 116、120 与聚合物层 114、118 相交替而制得的、用于保护下面的基底 112 的多个层。图 3 为本发明公开的层叠阻隔性组件 130 的示意图，其中，所述阻隔性组件 130 具有由交替的不同种类的聚合物层（例如，交替的聚合物层 136、140 和聚合物层 134、138）制得的多个层，其保护下面的基底 132。在该例子中，层 136 和层 140 由第一种聚合物构成，层 134 和层 138 由不同于所述第一种聚合物的第二种聚合物构成。任何高度交联的聚合物都可以用于上述各层，其例子在下文中给出。这样，在一个实施方案中，组件 130 为全聚合物多层结构的阻隔性组件，但是该组件 130 还可以具有其它种类的层。每一组不同的聚合物（例如，层 134 和 136）、或者聚合物与 DLG 或 DLC 的组合（例如，层 114 和 116）都被称为成对物，并且所述组件可以包含任何数目的成对物。所述组件在成对物之间还可包含多种可任选的层，其例子在下文中给出。

组件 110 和组件 130 可以包含任何数目的交替层或其它层。加入更多的层可以通过增强组件针对氧气、水分或其它污染物所具有的不透性来延长该组件的寿命。使用更多的层或多个层还可有助于覆盖或掩盖层内的缺陷。层的数目可以根据具体的实施方式或其它因素而进行优化或做其它选择。

## 基底

具有防潮涂层的基底可以包含用于制备显示器或电子器件的任何种类的基材。通过（例如）使用玻璃或其它材料，基底可以为刚性的。通过（例如）使用塑料或其它材料，基底还可以弯曲或为挠性的。基底可以具有任何所需的形状。特别优选的支承体为挠性的塑料材料，其包括：热塑性膜，如聚酯（例如，PET）膜、聚丙烯酸酯（例如，聚甲基丙烯酸甲酯）膜、聚碳酸酯膜、聚丙烯膜、高密度或低密度聚乙烯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、聚砜膜、聚醚砜膜、聚氨酯膜、聚酰胺膜、聚乙烯醇缩丁醛膜、聚氯乙烯膜、聚偏二氟乙烯膜和聚乙烯硫醚（polyethylene sulfide）膜；和热固性膜，如纤维素衍生物膜、聚酰亚胺膜、聚酰亚胺苯并噁唑膜和聚苯并噁唑膜。

用于基底的其它合适材料包括三氟氯乙烯-偏二氟乙烯共聚物 (CTFE/VDF)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物 (ECTFE)、乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)、氟化乙烯-丙烯共聚物 (FEP)、聚三氟氯乙烯 (PCTFE)、全氟烷基-四氟乙烯共聚物 (PFA)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚氟乙烯 (PVF)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (TFE/HFP)、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯三元共聚物 (THV)、聚三氟氯乙烯 (PCTFE)、六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物 (HFP/VDF)、四氟乙烯-丙烯共聚物 (TFE/P) 和四氟乙烯-全氟甲基醚共聚物 (TFE/PFMe)。

可供选用的其它基底包括这样的材料, 该材料的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 较高, 并且优选的是, 该材料在支承体不受约束的条件下使用热定形技术、张力退火技术或其它防止收缩的技术在达到至少热稳定化的温度下被热稳定化。如果支承体没有被热稳定化, 那么该支承体的  $T_g$  优选高于聚甲基丙烯酸甲酯的  $T_g$  (PMMA,  $T_g=105^\circ\text{C}$ )。更优选的是, 所述支承体的  $T_g$  为至少约  $110^\circ\text{C}$ , 更优选为至少约  $120^\circ\text{C}$ , 并且最优选为至少约  $128^\circ\text{C}$ 。除了热稳定化的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (HSPET) 之外, 其它优选的支承体包括其它热稳定化的高  $T_g$  的聚酯、PMMA、苯乙烯/丙烯腈共聚物 (SAN,  $T_g=110^\circ\text{C}$ )、苯乙烯/马来酸酐共聚物 (SMA,  $T_g=115^\circ\text{C}$ )、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN,  $T_g=\text{约 } 120^\circ\text{C}$ )、聚甲醛 (POM,  $T_g=\text{约 } 125^\circ\text{C}$ )、聚乙烯基萘 (PVN,  $T_g=\text{约 } 135^\circ\text{C}$ )、聚醚醚酮 (PEEK,  $T_g=\text{约 } 145^\circ\text{C}$ )、聚芳基醚酮 (PAEK,  $T_g=145^\circ\text{C}$ )、高  $T_g$  的含氟聚合物 (例如, DYNEON<sup>TM</sup> HTE, 其为六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的三元共聚物,  $T_g=\text{约 } 149^\circ\text{C}$ )、聚碳酸酯 (PC,  $T_g=\text{约 } 150^\circ\text{C}$ )、聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯 ( $T_g=\text{约 } 175^\circ\text{C}$ )、聚芳酯 (PAR,  $T_g=190^\circ\text{C}$ )、聚砜 (PSul,  $T_g=\text{约 } 195^\circ\text{C}$ )、聚苯醚 (PPO,  $T_g=\text{约 } 200^\circ\text{C}$ )、聚醚酰亚胺 (PEI,  $T_g=\text{约 } 218^\circ\text{C}$ )、聚芳砜 (PAS,  $T_g=220^\circ\text{C}$ )、聚醚砜 (PES,  $T_g=\text{约 } 225^\circ\text{C}$ )、聚酰胺酰亚胺 (PAI,  $T_g=\text{约 } 275^\circ\text{C}$ )、聚酰亚胺 ( $T_g=\text{约 } 300^\circ\text{C}$ ) 和聚邻苯二甲酰胺 (热挠曲温度为  $120^\circ\text{C}$ )。对于材料成本较为重要的应用而言, 由 HSPET 和 PEN 制备的支承体是特别优选的。对于阻隔性能极为重要的应用而言, 可

以使用由较贵的材料制备的支承体。基底的厚度优选为约 0.01 毫米（mm）至约 1mm，更优选为约 0.05mm 至约 0.25mm。

## DLG 层

类金刚石玻璃为包含大量的硅和氧、并表现出类金刚石性质的无定形碳体系。在不计氢的条件下，这些膜含有至少 30%的碳、大量的硅（通常为至少 25%）和至多 45%的氧。由相当多的硅与大量的氧和大量的碳构成的独特组合使得所述膜具有较高的透明性和挠性（与玻璃不同）。

类金刚石玻璃薄膜可以具有多种透光性。取决于这种薄膜的组成，该薄膜在多种频率下的透光性都可以得到增强。另一方面，在特定的实施方式中，上述薄膜（在厚度为约 1 微米时）对在约 250nm 至约 800nm（更优选为约 400nm 至约 800nm）范围内的基本上所有波长的辐射的透射率都为至少 70%。DLG 膜的消光系数如下：对于 1 微米厚的薄膜而言，透射率为 70%相当于其在 400nm 至 800nm 的可见光波长范围内的消光系数（k）为小于 0.02。

以前曾在基底上沉积金刚石薄膜，该金刚石薄膜具有明显不同于本发明的无定形类金刚石玻璃膜的特性，这是由于这两种材料中碳原子的排布方式和分子间键的不同而造成的。分子间键的种类和数量可通过红外（IR）光谱和核磁共振（NMR）谱来确定。碳沉积物大体上含有两种碳-碳键：三角形石墨键（ $sp^2$ ）和四面体金刚石键（ $sp^3$ ）。金刚石几乎全部由四面体键构成，类金刚石膜含有约 50%至 90%的四面体键，而石墨几乎全部由三角形键构成。

碳体系的结晶度和成键性质决定了沉积物的物理性质和化学性质。通过 x 射线衍射测定，金刚石是结晶性的，而类金刚石玻璃为无定形的非结晶性材料。金刚石基本上为纯碳物质，而类金刚石玻璃则含有大量的非碳成分（包括硅）。

在环境压力下，相对于任何材料而言，金刚石都具有最高的堆积密度或克原子密度（GAD）。金刚石的 GAD 为 0.28 克原子/立方厘米。无定形的类金刚石膜的 GAD 为约 0.20 克原子/立方厘米至 0.28

克原子/立方厘米。与此形成对比的是，石墨的 GAD 为 0.18 克原子/立方厘米。类金刚石玻璃的高堆积密度为之提供了优异的抗液态或气态物质扩散的性质。克原子密度是由材料的重量和厚度的测定结果而计算得到的。术语“克原子”是指用克表示的、材料的原子重量。

无定形的类金刚石玻璃之所以为类金刚石是因为其除了具有上述类似于金刚石的物理性质以外，还具有许多金刚石的有利的性能特征，例如极高的硬度（通常为 1000 kg/平方毫米至 2000 kg/平方毫米）、较高的电阻率（通常为  $10^9$  欧姆·厘米至  $10^{13}$  欧姆·厘米）、较低的摩擦系数（例如，0.1）以及在较宽的波长范围内具有光学透明性（在 400 nm 至 800 nm 范围内的常规消光系数为约 0.01 至 0.02）。

金刚石膜还具有一些性质，在许多应用中，这些性质使得它们不如无定形的类金刚石玻璃膜有利。通过电子显微镜法测定，金刚石膜通常具有晶粒结构。晶粒间界是使基底受到化学侵蚀和发生降解的通道，并且还会使光化辐射发生散射。通过电子显微镜测定，无定形的类金刚石玻璃不具有晶粒结构，因此，其非常适合于有光化辐射透过这种膜的应用场合。金刚石膜的多晶结构使得光线从晶粒间界处发生散射。

在制备类金刚石玻璃膜时，可以将多种附加成分加入到基础的碳组成物中或者碳和氢的组成物中。可以使用这些附加成分来改变和增强由类金刚石玻璃膜赋予基底的性质。例如，可能有利的是，进一步增强阻隔性能和表面性能。

附加成分可以包含氢（如果尚未加入的话）、氮、氟、硫、钛或铜中的一种或更多种成分。其它的附加成分也可以是有利的。加入氢会促进四面体键的形成。加入氟可特别用于增强类金刚石玻璃膜的阻隔性能和表面性能，包括增强其分散在不可相容的基质中的能力。加入氮可用于增强抗氧化性，并且提高导电率。加入硫可以增强粘附性。加入钛倾向于增强粘附性以及扩散性和阻隔性能。

可以将所述的这些类金刚石材料（该材料可以使用（例如）蒸气源而沉积在组件上）看作是等离子体聚合物的形式。术语“等离子体聚合物”适用于在低温下通过使用气相中的前体单体、并采用等离子体

来合成的一类材料。前体分子在等离子体中所存在的高能电子的作用下发生断裂从而形成自由基物质。这些自由基物质在基底表面上反应，并且导致聚合物薄膜生长。由于在气相中和基底上的反应过程均具有不确定性，因此，所产生的聚合物膜是高度交联的，并且本质上是无定形的。这类材料已被研究，并且总结于（例如）以下的出版物中：H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press Inc., New York (1985); R.d' Agostino (Ed), "Plasma Deposition, Treatment & Etching of Polymers", Academic Press, New York (1990); 以及 H. Biederman 和 Y. Osada, "Plasma Polymerization Processes", Elsevier, New York (1992)。

通常，所述的聚合物由于存在烃类官能团和含碳官能团（例如  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}$ 、 $\text{Si-C}$ 、 $\text{Si-CH}_3$ 、 $\text{Al-C}$ 、 $\text{Si-O-CH}_3$  等）而本身具有有机性质。可以通过诸如 IR、核磁共振 (NMR) 和二次离子质谱 (SIMS) 之类的分析技术来确认这些官能团的存在。可以通过化学分析用电子能谱 (ESCA) 对膜中的碳含量进行定量测定。

并非所有的等离子体沉积方法都能产生等离子体聚合物。通常，在基底处于高温的条件下通过 PECVD 来沉积无机薄膜，从而生产出诸如无定形硅、氧化硅、氮化硅、氮化铝之类的无机薄膜。无机前体（例如硅烷 ( $\text{SiH}_4$ ) 和氨 ( $\text{NH}_3$ )）可以使用低温法。在一些情况下，通过将过量的氧气流供入前体混合物中来在等离子体中除去前体中所存在的有机成分。通常由四甲基二硅氧烷 (TMDSO) - 氧气混合物来制备富硅膜，在这种情况下，氧气流速是 TMDSO 流速的 10 倍。在该情况下生产的膜所含的氧与硅的比值为约 2，该比值接近于二氧化硅中氧与硅之比。

本发明的等离子体聚合物层在膜中的氧与硅之比和膜中的碳含量方面不同于其它的无机等离子体沉积薄膜。当使用诸如 ESCA 之类的表面分析技术进行分析时，可以在不计氢的条件下测得膜中的元素原子组成。本发明的等离子体聚合物膜中的无机成分基本上是亚化学计量的，并且大体上富含碳，这表明该膜具有有机性质。例如，在含有硅的膜中，如 DLG 那样，氧与硅的比值优选低于 1.8（二氧化硅中

该比值为 2.0)、最优选低于 1.5, 并且碳含量为至少约 10%。优选的是, 该碳含量为至少约 20%、最优选为至少约 25%。此外, 可以通过具有 Si-CH<sub>3</sub> 基团的膜在 1250 cm<sup>-1</sup> 和 800 cm<sup>-1</sup> 处的 IR 光谱和通过二次离子质谱 (SIMS) 来检测膜的有机硅氧烷结构。

与其它膜相比, DLG 涂层或 DLG 膜的一个优点在于其具有抗裂性。DLG 涂层在所施加的应力的作用下或是在膜的制备过程中所产生的固有应力作用下均具有固有的抗裂性。该性能可通过从根据以下例 1 的表 2 中的工艺条件而制备的样品#2 (厚度为 175 nm 的 DLG 涂层) 和根据以下例 1 的表 3 中所述的条件而制备的样品#1 (厚度为 60 nm 的 SiO<sub>x</sub> 溅射膜) 上切下的 75 mm×10 mm 的条带来测定。将所得条带固定在自制轧钳的钳口处。通过附着在轧钳上的数字测微器来测定钳口移动的长度。通过将钳口张开 1.5 mm 从而使涂敷样品的伸长率达到 2% 来拉伸样品条带。将拉伸后的样品置于显微镜下, 并且对涂层中的裂纹数目进行计数。将结果列于表 1 中。从结果可以看出, 即使在 DLG 膜的厚度几乎为 SiO<sub>x</sub> 溅射膜的厚度的 3 倍时, DLG 膜的裂纹数目也明显较低, 这与通常预计的较厚的膜更倾向于出现裂纹这一结果相悖。

表 1		
	厚度	在拉伸 2% 之后的裂纹数目 / mm
DLG 膜	175 nm	52
溅射膜	60 nm	84

## DLC 层

金刚石和 DLC 由于这两种材料中碳原子的排列方式不同而明显不同。碳涂层大体上含有两种碳-碳键: 三角形石墨键 (sp<sup>2</sup>) 和四面体金刚石键 (sp<sup>3</sup>)。金刚石几乎全部由四面体键构成, DLC 含有约 50% 至 90% 的四面体键, 而石墨几乎全部由三角形键构成。可以由 IR 光谱和核磁共振 (NMR) 谱来测定键的种类和数量。

碳的结晶度和成键性质决定了涂层的物理性质和化学性质。通



过 x 射线衍射测定，金刚石是结晶性的，而 DLC 为无定形的非结晶性材料。与基本为纯碳的金刚石不同，DLC 含有大量的氢（10 原子%至 50 原子%）。原子百分比是通过燃烧分析测定的。

在环境压力下，相对于任何材料而言，金刚石都具有最高的堆积密度或克原子密度（GAD）。金刚石的 GAD 为 0.28 克原子/立方厘米。类金刚石碳的 GAD 为约 0.20 克原子/立方厘米至 0.28 克原子/立方厘米。与此形成对比的是，石墨的 GAD 为 0.18 克原子/立方厘米。DLC 的高堆积密度为之提供了优异的抗液态或气态物质扩散的性质。

DLC 涂层之所以为类金刚石是因为 DLC 涂层除了具有上述类似于金刚石的物理性质以外，还具有许多金刚石的有利的性能特征，例如极高的硬度（1000 kg/平方毫米至 2000 kg/平方毫米）、较高的电阻率（ $10^9$  欧姆·厘米至  $10^{13}$  欧姆·厘米）、较低的摩擦系数（0.1）以及在较宽的波长范围内具有光学透明性（在 400 纳米至 800 纳米范围内的消光系数为小于 0.1）。

然而，金刚石涂层还具有一些性质，在许多应用中，这些性质使得它们作为涂层不如 DLC 有利。通过电子显微镜法测定，金刚石涂层由晶粒结构构成。晶粒间界是通过透过水或氧气而使下面的敏感性材料受到化学侵蚀和发生降解的通道。通过电子显微镜测定，无定形的 DLC 涂层不具有晶粒结构。

金刚石和 DLC 还具有不同的吸光特性。例如，金刚石在蓝光范围内不具有本征基本吸收性，这是因为金刚石的光学带隙为 5.56 eV，并且其在紫外区域具有良好的透光性。另一方面，DLC 由于存在碳-碳双键而含有少量的不饱和键，这使得在电磁波谱的蓝光区域形成光学吸收带。

可以对 DLC 涂层使用多种添加剂。这些添加剂可以包含氮、氧、氟或硅中的一种或多种。加入氟可特别用于增强 DLC 涂层的阻隔性能和表面性能，包括增强其可分散性。氟源包括诸如四氟化碳（ $CF_4$ ）、六氟化硫（ $SF_6$ ）、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$  和  $C_4F_{10}$  之类的化合物。向 DLC 涂层中加入硅和氧往往改善了涂层的光学透明度和热稳定性。加入氮可用

于增强抗氧化性，并且提高导电率。氧源包括氧气（ $O_2$ ）、水蒸气、乙醇和过氧化氢。优选的是，硅源包括诸如  $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$  和六甲基二硅氧烷之类的硅烷。氮源包括：氮气（ $N_2$ ）、氨（ $NH_3$ ）和胍（ $N_2H_6$ ）。

可以将添加剂加入到类金刚石基质内或附着在表面原子层上。如果将添加剂加入到类金刚石基质内，则它们会引起密度和/或结构发生扰动，但是所产生的材料基本上是具有类金刚石碳特性（化学惰性、硬度、阻隔性能等）的密堆积网络。如果添加剂浓度较大（超过碳浓度的 50 原子%），则密度会受到影响，并且类金刚石碳网络的有利性能会丧失。如果将添加剂附着在表面原子层上，则该添加剂只会改变表面结构和表面性质。类金刚石碳网络的本体性质会保持不变。

### 聚合物层

在阻隔性组件的多层叠堆中使用的聚合物层优选为可交联的。交联的聚合物层位于基底或其它层的上方，并且该交联的聚合物层可以由多种材料形成。优选的是，聚合物层在底层的上方发生原位交联。如果需要的话，可以使用常规的涂敷方法（例如，辊涂法（例如凹印辊涂法）、喷涂法（例如静电喷涂法））施加聚合物层，然后采用（例如）紫外线（UV）辐射进行交联。最优选的是，通过对上述的单体进行闪蒸、蒸汽沉积和交联来形成聚合物层。可挥发的（甲基）丙烯酸酯单体优选用于上述工艺中，并且可挥发的丙烯酸酯单体是特别优选的。优选的（甲基）丙烯酸酯的分子量为约 150 至约 600、更优选为约 200 至约 400。其它优选的（甲基）丙烯酸酯的分子量与每个分子中丙烯酸酯官能团的数目的比值为约 150 g/摩尔/（甲基）丙烯酸酯基团至约 600g/摩尔/（甲基）丙烯酸酯基团、更优选为约 200 g/摩尔/（甲基）丙烯酸酯基团至约 400 g/摩尔/（甲基）丙烯酸酯基团。可以使用分子量范围较高的或所述比值较高（例如，分子量为约 400 至约 3000；所述比值为约 400 至约 3000g/摩尔/（甲基）丙烯酸酯基团）的氟化（甲基）丙烯酸酯。通过将支承体冷却可以提高涂敷效率。特别优选的单体包括可以单独使用或与其它多官能或单官能的（甲基）丙烯酸酯组合使用的

多官能的(甲基)丙烯酸酯,所述的其它多官能或单官能的(甲基)丙烯酸酯例如有:二丙烯酸己二醇酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯、(单)丙烯酸氰基乙酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸十八烷醇酯、丙烯酸异癸醇酯、丙烯酸月桂醇酯、丙烯酸 $\beta$ -羧乙酯、丙烯酸四氢呋喃酯、丙烯酸二腈酯(dinitrile acrylate)、丙烯酸五氟苯酯、丙烯酸硝基苯酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-苯氧乙酯、(甲基)丙烯酸 2,2,2-三氟甲酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸二缩三丙二醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸四甘醇酯、双酚 A 环氧二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三丙烯酸三(2-羟乙基)异氰尿酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、丙烯酸苯硫基乙酯、丙烯酸萘氧基乙酯、得自 UCB Chemicals 公司的 IRR-214 环二丙烯酸酯、得自 Rad-Cure 公司的环氧丙烯酸酯 RDX80095、以及它们的混合物。可以将多种其它的固化型材料(例如,乙烯基醚、乙烯基萘、丙烯腈及它们的混合物)包含在交联的聚合物层中。

交联的聚合物层的物理厚度部分地取决于其折射率,并且部分地取决于膜的所需光学特性(例如,取决于膜是否应含有 Fabry-Perot 叠堆)。对于在红外抑制型 Fabry-Perot 叠堆中的应用而言,交联的聚合物空间层的折射率通常为约 1.3 至约 1.7,并且其光学厚度优选为约 75 nm 至约 200 nm、更优选为约 100 nm 至约 150 nm,并且相应的物理厚度为约 50 nm 至约 130 nm、更优选为约 65 nm 至约 100 nm。

用于聚合物层的可供选用的其它材料包括:其  $T_g$  大于或等于 HSPET 的  $T_g$  的材料。可以使用多种可供选用的其它聚合物材料。可形成  $T_g$  适当高的聚合物的可挥发单体是特别优选的。优选的是,可供选用的其它聚合物层的  $T_g$  大于 PMMA 的  $T_g$ ,其  $T_g$  更优选为至少约 110 $^{\circ}$ C、甚至更优选为至少约 150 $^{\circ}$ C、最优选为至少约 200 $^{\circ}$ C。

可用于形成所述层的特别优选的单体包括：聚氨酯丙烯酸酯（例如，CN-968(Tg=约 84°C)和 CN-983(Tg=约 90°C)，二者均可购自 Sartomer 公司）、丙烯酸异冰片酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-506，Tg=约 88°C）、二季戊四醇五丙烯酸酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-399，Tg=约 90°C）、与苯乙烯共混的环氧丙烯酸酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 CN-120S80，Tg=约 95°C）、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯（例如可购自 Sartomer 公司的 SR-355，Tg=约 98°C）、二丙烯酸二甘醇酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-230，Tg=约 100°C）、二丙烯酸 1,3-丁二醇酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-212，Tg=约 101°C）、五丙烯酸酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-9041，Tg=约 102°C）、季戊四醇四丙烯酸酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-295，Tg=约 103°C）、季戊四醇三丙烯酸酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-444，Tg=约 103°C）、乙氧基化(3)的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-454，Tg=约 103°C）、乙氧基化(3)的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-454HP，Tg=约 103°C）、烷氧基化的三官能丙烯酸酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-9008，Tg=约 103°C）、二丙烯酸二丙二醇酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-508，Tg=约 104°C）、二丙烯酸新戊二醇酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-247，Tg=约 107°C）、乙氧基化(4)的双酚 A 二甲基丙烯酸酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 CD-450，Tg=约 108°C）、环己烷二甲醇二丙烯酸酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 CD-406，Tg=约 110°C）、甲基丙烯酸异冰片酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-423，Tg=约 110°C）、环醇二丙烯酸酯（例如，可购自 UCB Chemicals 公司的 IRR-214，Tg=约 208°C）、三丙烯酸三(2-羟乙基)异氰脲酸酯（例如，可购自 Sartomer 公司的 SR-368，Tg=约 272°C）、以及上述甲基丙烯酸酯的相应的丙烯酸酯和上述丙烯酸酯的相应的甲基丙烯酸酯。

#### 其它可任选的层、涂层和处理

可以将多种功能层或功能涂层施加到阻隔性组件上，以改变或

改善阻隔性组件的物理性质或化学性质,特别是改变或改善阻隔膜表面上的这些性质。这种层或涂层可以包括(例如):可见光透过性传导层或电极(例如,由氧化铟锡构成的层或电极);抗静电涂层或抗静电膜;阻燃剂;UV稳定剂、耐磨材料或硬涂材料;光学涂层;防雾材料;磁涂层或磁膜或者磁光涂层或磁光膜;感光乳剂;棱镜膜;全息膜或全息图象;粘合剂,如压敏粘合剂或热熔粘合剂;促进与相邻的层粘合的底涂层;以及当阻隔性组件以带有粘合剂的卷材形式使用时所用的粘附性较低的背部面漆材料。可以将这些功能成分加入到阻隔性组件的一个或更多个最外层中或者将这些功能成分以单独的膜或涂层的形式施用。

可任选的层还可以包括功能性地结合于阻隔涂层中的或与阻隔涂层相邻的“吸气剂”层或“干燥剂”层;以上各层的例子在共同待审的美国专利申请公开2006-0063015-A1和2006-0061272-A1中有所描述。吸气剂层包括含有吸收氧气或使氧气钝化的材料的层,而干燥剂层包括含有吸收水或使水钝化的材料的层。

其它可任选的层包括一个或更多个无机阻隔层。当使用多个无机阻隔层时,这些无机阻隔层不必是相同的。可以使用多种无机阻隔材料。优选的无机阻隔材料包括:金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属氮氧化物、金属硼氧化物以及它们的组合,具体例如有:氧化硅(如二氧化硅)、氧化铝(如三氧化二铝)、氧化钛(如二氧化钛)、氧化铟、氧化锡、氧化铟锡(“ITO”)、氧化钽、氧化锆、氧化铌、碳化硼、碳化钨、碳化硅、氮化铝、氮化硅、氮化硼、氮氧化铝、氮氧化硅、氮氧化硼、硼氧化锆、硼氧化钛、以及它们的组合。氧化铟锡、氧化硅、氧化铝和它们的组合是特别优选的无机隔离材料。ITO是特种陶瓷材料的例子,通过对各种元素成分的相对比例进行适当的选择其可以具有导电性。当将无机阻隔层结合到组件中时,优选的是,通过膜金属化领域中采用的技术(例如,溅射技术(如阴极溅射技术或平面磁控溅射技术)、蒸镀技术(如电阻蒸镀技术或电子束蒸镀技术)、化学气相沉积技术、镀膜技术等)来形成该无机阻隔层。最优选的是,采用溅射技术(例如,反应溅射技术)形成无机阻隔层。

与诸如常规的化学气相沉积技术之类的低能量技术相比,当通过诸如溅射技术之类的高能量沉积技术来形成无机层时,可以观察到阻隔特性得到增强。无意于受到理论的束缚,据信,性能得到增强是由于凝聚物质以较大的动能到达基底,由此压实而使得空隙率较低。可以通过诸如上文所述的那些预处理(例如,等离子体预处理)技术来增强各个无机阻隔层的平滑性和连续性、以及该无机阻隔层对底层的粘附性。

对于一些应用而言,可能有利的是通过以下方法来改变阻隔性组件的外观或性能,所述方法例如有:通过将着色膜层层叠到阻隔性组件上,将带颜色的涂层施加到阻隔性组件的表面上,或者将染料或颜料加入到用于制备阻隔性组件的一种或更多种材料中。染料或颜料可以吸收光谱的一个或更多个所选区域(包括红外光谱部分、紫外光谱部分或可见光谱部分)的光。染料或颜料可用于补充阻隔性组件的性能,在阻隔性组件使一些频率的光透射而使其它频率的光反射的情况下尤其如此。

可以使用(例如)油墨或其它印刷标记(例如,用于显示产品标识、方向信息、广告、警告、装饰或其它信息的那些)来处理阻隔性组件。可以使用多种技术(例如,丝网印刷、喷墨印刷、热转印、凸版印刷、胶版印刷、柔版印刷、点描印刷(stipple printing)、激光印刷等技术)来在阻隔性组件上进行印刷,并且可以使用多种油墨,包括单组分油墨和双组分油墨、氧化干燥油墨和UV干燥油墨、溶解的油墨、分散的油墨以及100%的油墨体系。

阻隔性组件还可以具有保护性聚合物顶涂层。如果需要的话,可以采用常规的涂敷方法(例如,辊涂法(例如凹印辊涂法)、喷涂法(例如静电喷涂法))施加所述的聚合物顶涂层,然后采用(例如)UV辐射进行交联。可以在形成聚合物顶涂层之前进行预处理(例如,等离子体预处理)。聚合物顶涂层的所需的化学组成和厚度部分地取决于底层的性质或表面形貌、阻隔性组件可能遭遇的危害、以及应用器件的要求。优选的是,聚合物顶涂层的厚度足以提供平滑、无缺陷、将保护底层免受常规危害的侵害的表面。

## 用于涂敷各层的常规技术

可以通过将一层单体或低聚物施加到基底上并使该层交联、从而原位形成聚合物的过程来形成所述的聚合物层,其中所述的施加单体或低聚物的方法例如有:对可辐射交联的单体进行闪蒸和气相沉积,所述的进行交联的过程采用(例如):电子束装置、UV光源、放电装置或其它合适的设备。可以通过将支承体冷却来提高涂敷效率。还可以采用常规的涂敷方法(例如,辊涂法(例如凹印辊涂法)、喷涂法(例如静电喷涂法))将单体或低聚物施加到基底上,然后按照上述方法使该单体或低聚物交联。还可以通过以下方法形成聚合物层,所述方法为:施加含有处于溶剂中的低聚物或聚合物的层,并将如此施加的层干燥以除去溶剂。如果等离子体聚合法会提供在高温下呈玻璃态的、并且其玻璃化转变温度大于或等于 HSPET 的玻璃化转变温度的聚合物层,那么也可以采用等离子体聚合法。最优选的是,通过如以下文献所述的方法进行闪蒸和气相沉积、然后进行原位交联来形成所述的聚合物层,所述的文献(例如)为:美国专利 No. 4,696,719 (Bischoff)、美国专利 No. 4,722,515 (Ham)、美国专利 No. 4,842,893 (Yializis 等人)、美国专利 No. 4,954,371 (Yializis)、美国专利 No. 5,018,048 (Shaw 等人)、美国专利 No. 5,032,461 (Shaw 等人)、美国专利 No. 5,097,800 (Shaw 等人)、美国专利 No. 5,125,138 (Shaw 等人)、美国专利 No. 5,440,446 (Shaw 等人)、美国专利 No. 5,547,908 (Furuzawa 等人)、美国专利 No. 6,045,864 (Lyons 等人)、美国专利 No. 6,231,939 (Shaw 等人)和美国专利 No. 6,214,422 (Yializis); PCT 申请公开 No. WO 00/26973 (Delta V Technologies 公司);文献 D. G. Shaw 和 M. G. Langlois, “A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs”, 6th International Vacuum Coating Conference (1992); 文献 D. G. Shaw 和 M. G. Langlois, “A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films: An Update”, Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993); 文献 D. G. Shaw 和 M. G.

Langlois, "Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film", Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings (1994); 文献 D. G. Shaw、M. Roehrig、M. G. Langlois 和 C. Sheehan, "Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates", RadTech (1996); 文献 J. Affinito、P. Martin、M. Gross、C. Coronado 和 E. Greenwell, "Vacuum Deposited polymer/metal multilayer films for optical application", Thin Solid Films 270, 43-48 (1995); 和文献 J. D. Affinito、M. E. Gross、C. A. Coronado、G. L. Graff、E. N. Greenwell 和 P. M. Martin, "Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers", Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996)。

## 制造工艺

图 4 示出可用于以卷对卷 (roll-to-roll) 的方式生产本发明的阻隔性组件(例如,图 1-3 所示的阻隔性组件和上文所述的阻隔性组件)的优选装置 180。用于制备阻隔涂层的真空系统的更详细的图和说明在美国专利 No. 5,888,594 中有所描述。主动辊 181a 和 181b 使支承料片 182 来回通过装置 180。控温转鼓 183a 和 183b 以及从动辊 184a、184b、184c、184d 和 184e 输送料片 182 通过金属溅射涂布器 185、等离子体预处理器 186、单体蒸镀器 187 和电子束交联设备 188。来自贮液器 190 的液态材料 189 被供给蒸镀器 187。可以采用使料片 182 多次通过装置 180 的方式在料片 182 上施加依次排列的层或成对的层。可以(例如)沿着鼓 183a 和 183b 的外周缘将附加的涂布器、预处理器、蒸镀器和交联设备添加到装置 180 中,从而能够连续地沉积多个成对的层。电源 191 可以向鼓 183a 提供合适的偏置电压。装置 180 可以被装在合适的室中(代表方法是用盒子来封装装置 180),并且装置 180 可以被保持在真空下或被供以合适的惰性气氛,以便防止氧气、水蒸气、灰尘和其它大气污染物干扰各个预处理工序、单体涂敷工序、交联工序和溅射工序。此外,可供选用的其它方式是装置



180 可以沿着用于将各层施加到料片上的合适部件只使用一个鼓 183a 来涂敷料片 182。

### 具有阻隔性组件的显示器件

图 5 为本发明公开的 OLED 器件的示意性剖视图。可以在多种应用中使用本发明的阻隔性组件（例如，图 1-3 所示的阻隔性组件和上文所述的阻隔性组件）来防止水蒸气、氧气或其它气体透过。除了以上提供的例子外，本发明的阻隔性组件还可特别用于封装 OLED、光阀（例如，LCD）和其它电子器件。图 5 示出代表性的经封装的 OLED 器件 200。在图 5 中，该器件 200 的前侧或发光侧朝下。器件 200 包含具有起阳极作用的氧化铟锡外层（图 5 中未示出，但是该氧化铟锡层被定向为朝上）的可见光透过性阻隔性组件 210。

发光结构 220 被形成在阻隔性组件 210 上并与 ITO 外层接触。结构 220 包含多个层（图 5 未单独示出该多个层），当适当地供以电能时，所述这些层协同发光，所发的光向下穿过阻隔性组件 210。器件 200 还包含导电阴极 230 和金属箔外包层 250。金属箔外包层 250 通过粘合剂 240 被粘附在器件 200 的背面、侧面和部分前面。粘合剂 240 所形成的缺口 260 使得金属箔 250 的一部分 270 可以发生变形从而与阴极 230 接触。另一个由金属箔 250 所形成的缺口（图 5 中未示出）使得金属箔 250 可以与由阻隔性组件 210 的 ITO 外层所形成的阳极接触。金属箔 250 和阻隔性组件 210 主要防止水蒸气和氧气到达发光结构 220。

现在参照以下非限定性例子对本发明进行说明。

#### 例 1

制备 UV 固化型聚合物溶液，该聚合物溶液含有溶解在 1000 克 甲乙酮中的 100 克环氧丙烯酸酯（可购自位于美国佐治亚州 Smyrna 市的 UCB Chemicals 公司，商品名为“Ebecryl 629”）、2 克 1-羟基-环己基-苯酮（可购自位于美国纽约州 Tarrytown 市的 Ciba Specialty Chemicals 公司，商品名为“Irgacure 184”）。使用装配有 90R 滚花

的微型凹印涂布机（可购自位于日本的 Yasui Seiki 公司，商品名为“Model CAG150”）以 20 英尺/分钟的料片速度将所得溶液涂敷在 6.5 英寸宽、100 微米厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯（“PET”）衬里（可购自位于日本的 Teijin 公司，商品名为“HSPE 100”）上。使所得涂层于 70°C 在线干燥，并且使用以 100% 功率工作的 UV 灯（可购自位于美国马里兰州 Gaithersburg 市的 Fusion UV systems 公司，商品名为“F-600 Fusion D UV lamp”）在氮气气氛下将其固化，结果干态涂层的厚度为约 1.2 微米。

将上述涂敷有聚合物的料片装入用于制备美国专利 No. 5,888,594 所示的 DLG 涂层的涂敷系统的真空室内，并将该真空室内的压力抽至约 1 毫托。将反应性气体引入真空室中，并向所用的鼓施加 RF 能量。调节料片速度，以得到所需的涂层厚度。按照与第一聚合物层相似的条件将第二聚合物层涂敷到所得的第一 DLG 涂层上，不同之处在于使用 110R 滚花，结果聚合物层的厚度为约 0.7 微米。表 2 示出 DLG 涂层的沉积条件以及所得的阻隔涂层（该涂层在上述真空室内制得）的 MVTR。

为了进行对比，还使用了反应溅射法来制得阻隔涂层。将涂有第一聚合物层的 PET 料片涂以在表 3 所示条件下沉积形成的  $\text{SiO}_x$  涂层。将第二聚合物层涂敷在第一  $\text{SiO}_x$  层上，然后将第二  $\text{SiO}_x$  层涂敷在第二聚合物层上。将通过反应溅射法制备的涂层的沉积条件和 MVTR 列于表 3 中。

样品 #	TMS	O <sub>2</sub>	沉积时间	压力	厚度	基底偏置电压	MVTR
	标准立方厘米 / 分钟 (sccm)	sccm	秒	毫托	nm	伏特	g/m <sup>2</sup> ·天
1	180	200	51	6	100	-805	0.017
2	180	200	90	6	175	-805	<0.005 *

$$*MVTR (50^{\circ}C/100\%RH) = 0.008 \text{ g/m}^2 \cdot \text{天}$$

样品 #	氩气	O <sub>2</sub>	料片速度	压力	涂层厚度	功率	靶电压	MVTR
	sccm	sccm	fpm	毫托	nm	瓦特	伏特	g/m <sup>2</sup> ·天
1	51	27	1.4	1	60	2000	-600	0.028
2	51	31	1.7	3	100	4000	-620	0.095

## 例 2

通过沉积由类金刚石膜和以溶液形式涂布的丙烯酸酯层构成的两对叠堆来确定类金刚石膜沉积条件的影响。具体而言，参见图 2，所分析的样品包含：PET 基底 112、丙烯酸酯层 114 和 118、以及 DLG 膜层 116 和 120。涂敷丙烯酸酯层的方法如例 1 所述。

在对样品进行研究的過程中所探究的主要变量如下：（1）四甲基硅烷（TMS）/氧气的比值和等离子体功率；（2）等离子体功率；和（3）DLG 膜的沉积时间（沉积厚度）。

对如下表 4 所示的十六种不同的条件进行研究，并且针对这些

条件中的每种条件在 50℃ 下测定这些膜的防潮性能。MVTR 值示于下表 4 的最后一栏中。从这些结果可以看出，有这样几种条件，在该条件下在 50℃ 下测定的 MVTR 值处于 Mocon 测试仪的检测限或低于该检测限。其它显著方面如下。对于 TMS/O<sub>2</sub> 比值和功率为固定值的情况而言，MVTR 值随着类金刚石膜的厚度的增加而降低。对于功率为任何固定值的情况而言，与 TMS/O<sub>2</sub> 比值为 0.25 时相比，MVTR 值在 TMS/O<sub>2</sub> 比值为 1.0 时较小。这表明，有机含量较高的膜具有得到改善的阻隔性能。对于 TMS/O<sub>2</sub> 比值和厚度为任何固定值的情况而言，与等离子体功率为 1000 瓦特时相比，MVTR 值在等离子体功率为 2000 瓦特时稍高一些。

表 4								
进行 次序	TMS/O <sub>2</sub>	压力 (毫托)	功率 (W)	时间 (秒)	O <sub>2</sub> sccm	TMS sccm	DC 偏置 电压 (伏特)	在 50℃下的 MVTR g/(m <sup>2</sup> ·天)
020-02	1	7	1000	30	200	200	-763	0.02
020-03	1	7	1000	60	200	200	-763	0.005
020-04	1	7	1000	90	200	200	-763	0.005
020-01	1	7	1000	120	200	200	-763	<0.005
020-06	0.25	7	1000	30	320	80	-748	0.043
020-07	0.25	7	1000	60	320	80	-748	0.025
020-08	0.25	7	1000	90	320	80	-748	0.016
020-05	0.25	7	1000	120	320	80	-748	0.005
020-10	1	7	2000	30	200	200	-1107	0.017
020-11	1	7	2000	60	200	200	-1107	0.005
020-12	1	7	2000	90	200	200	-1107	<0.005
020-09	1	7	2000	120	200	200	-1107	<0.005
020-14	0.25	7	2000	30	320	80	-1059	0.076
020-15	0.25	7	2000	60	320	80	-1059	0.062
020-16	0.25	7	2000	90	320	80	-1059	0.012
020-13	0.25	7	2000	120	320	80	-1059	<0.005

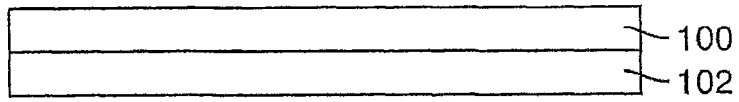


图 1

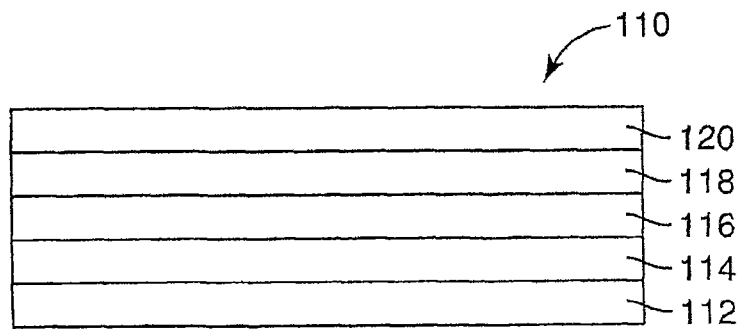


图 2

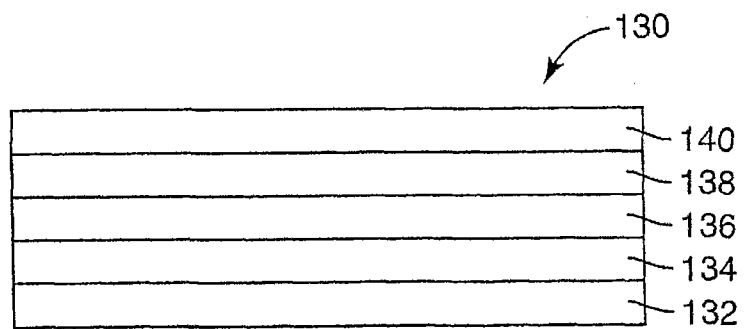


图 3

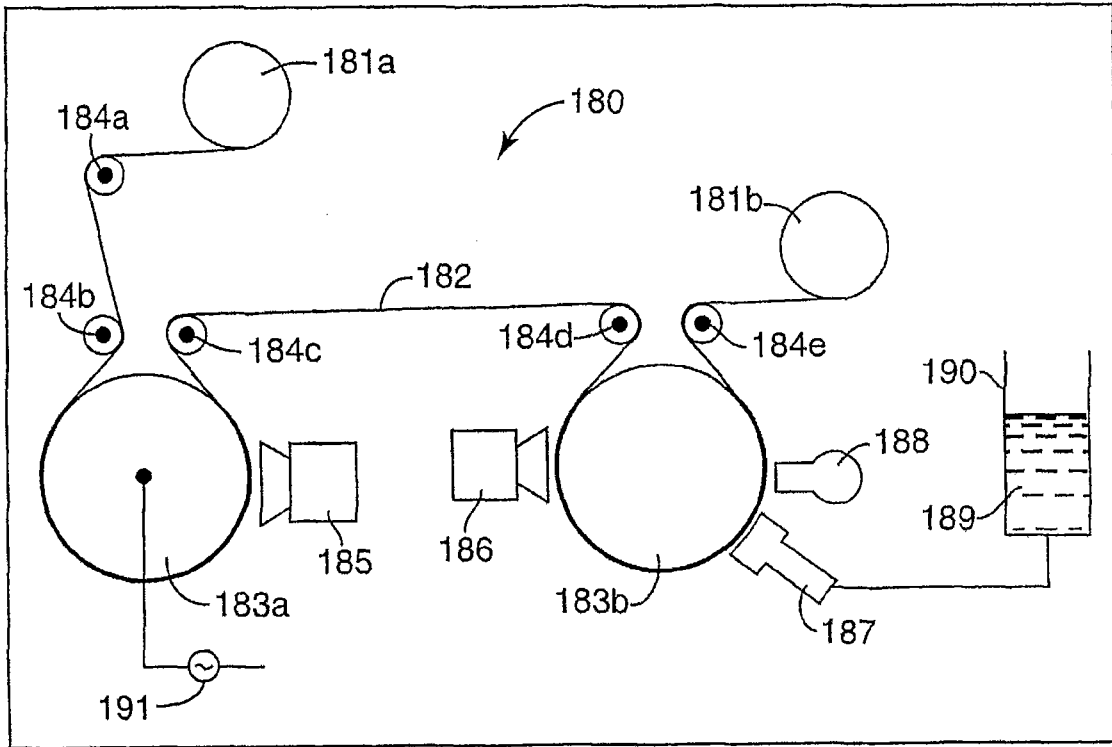


图 4

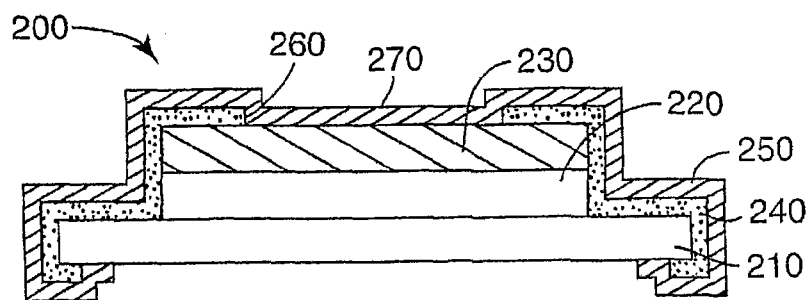


图 5